

der Verbindung schied sich unmittelbar ab, ein Rest wurde durch Einengen der äther. Lösung gewonnen. Schmp. roh 74–75°, nach zweimaligem Umkrist. aus Äther 75–76°.

$C_8H_6O_3N_2$ (142.1) Ber. C 42.25 H 4.26 N 19.71

Gef. C 42.83 H 4.54 N 19.85, 19.81*

Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol) 140, 144

* Der hier angegebene N-Gehalt wurde durch Zersetzung mit 2n HCl in einer Mikro-Zerewitnoff-Apparatur bestimmt. Nach Dumas erhielt man keine reproduzierbaren Werte.

2.84 g (20 mMol) Diazobrenztraubensäureester wurden in 100 ccm absol. Methanol belichtet, das Methanol abgedampft und der Rückstand fraktioniert. Bei 178–184° gingen 1.70 g (59%) Malonsäure-methyläthylester über, n_D^{20} 1.412 (Lit.: Sdp. 182°, n_D^{20} 1.414).

1.42 g (10 mMol) wurden in 100 ccm Tetrahydrofuran/Wasser 4:1 belichtet, abgedampft, in wenig Alkohol aufgenommen und mit einer Lösung von Piperazin in Alkohol versetzt: Allmählich auftretender Niederschlag des Piperazinsalzes von Malonsäuremonoäthylester. 0.35 g, Schmp. 146–148° (die Fällung ist unvollständig!)¹³.

Je 10 mMol Diazobrenztraubensäureester und Benzal-anilin wurden in 100 ccm Benzol belichtet (Zutropfapparat). Durch anschließende Chromatographie in Benzol an Al_2O_3 wurden 68% des Benzal-anilins zurückgewonnen, darüber hinaus war nichts Definiertes zu isolieren.

22. Ausführung wie 21.: 79% des eingesetzten Benzal-anilins zurück.

23. Ausführung wie 21.: 73% des eingesetzten Benzal-anilins zurück.

24. Je 5 mMol in 100 ccm Benzol, Zutropfapparat. Nach Abdampfen des Benzols i. Vak. wurde der Rückstand mit Methanol versetzt und 1.12 g Rohprodukt abgesaugt. Schmp. noch unscharf. In Toluol heiß gelöst und mit Methanol gefällt, erhielt man 0.75 g (35%) vom Schmp. 192–193°, nach mehrfachem Umkristallisieren aus Toluol/Methanol Schmp. 194–195° (die Verbindung zeigt nur in dünner Schicht unter dem Schmp.-Mikroskop einen scharfen Schmp.).

$C_{10}H_{12}O_3N$ (433.5) Ber. C 80.35 H 5.35 N 3.23 Gef. C 79.98 H 5.34 N 3.56

25. Je 5 mMol in 100 ccm Benzol, Zutropfapparat. Durch Chromatographie in Benzol an Al_2O_3 wurde nicht umgesetztes Benzal-anilin abgetrennt, anschließend mit Methanol eluiert. Verdünnen der methanol. Lösung mit Wasser, Anreiben und Kühlen führte zur Krist. von 0.25 g (14%) weißem β -Lactam, Schmp. roh 156–158°, nach einmaligem Umkrist. 158–159°⁸.

407. Leopold Horner und Ernst Spietschka¹⁾: Über Lichtreaktionen VI²⁾: Addukte aus Azoverbindungen und Ketenen

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Mainz]

(Eingegangen am 29. September 1956)

Ketene, die durch Photolyse von Diazoketonen entstehen, lassen sich auch mit Azobenzol und ω, ω' -Azotoluol abfangen. Es entstehen Derivate des 1.2-Aza-cyclobutanons. Azodibenzoyl vereinigt sich mit 1 Mol. Diphenylketen zum Vierring, mit 2 Moll. Diphenylketen zum Addukt VII. Aus Azodicarbonester und Azibenzil bildet sich bei Belichtung die Verbindung VIII.

Die bei der Photolyse von α -Diazocarbonylverbindungen entstehenden Ketene (auch die unbeständigen) lassen sich nach bekannten Verfahren nachweisen: 1. Addition von nucleophilen Reaktionspartnern zu Säurederivaten³⁾.

¹³⁾ C. B. Pollard u. D. E. Adelson, J. Amer. chem. Soc. 56, 150 [1934].

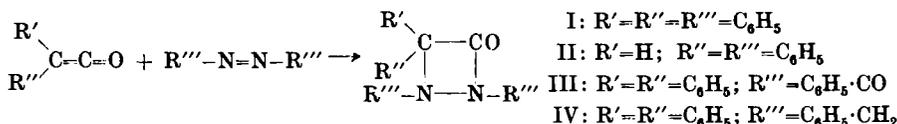
¹⁾ Auszug aus der Dissertat., Frankfurt a. M. 1953.

²⁾ V. Mittel.: W. Kirmse u. L. Horner, Chem. Ber. 89, 2759 [1956], vorstehend.

³⁾ L. Horner, E. Spietschka u. A. Gross, Liebigs Ann. Chem. 578, 17 [1951].

2. Dimerisierung zu Derivaten des Cyclobutandions-(1.3)^{3*}). 3. Anlagerung an *o*-Chinone^{3, 4}). 4. Addition an Schiffsche Basen zu β -Lactamen²). Über die Umsetzung von Aldo- und Ketoketenen mit Azoverbindungen soll, wie schon in der II. Mitteilung⁵) angekündigt wurde, jetzt berichtet werden.

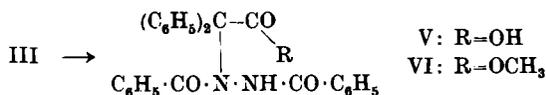
Wie bereits H. Staudinger gezeigt hat⁶), vereinigen sich Diphenylketen und Azobenzol bei ca. 100° zum Vierringaddukt I:



Später wurde gefunden, daß *cis*-Azobenzol Diphenylketen⁷) bzw. Keten⁸) bereits bei Zimmertemperatur addiert. Erfahrungen mit den empfindlicheren und polymerisationsfreudigeren Aldoketenen liegen jedoch bis jetzt noch nicht vor. Diese lassen sich, wie in den vorangehenden Mitteilungen gezeigt wurde, leicht durch Photolyse aus Diazoketonen gewinnen. Führt man die Belichtung in Anwesenheit von Schiffschen Basen bzw. Azoverbindungen durch, so erhält man β -Lactame²) bzw. Derivate des 1.2-Aza-cyclobutanons.

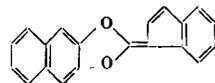
Aus Azibenzil und Azobenzol erhält man in dieser Weise die Verbindung I, aus Benzoyldiazomethan und Azobenzol die Verbindung II; aus Diphenylketen und Azodibenzoyl⁹) entsteht das Addukt III und aus Azibenzil und ω, ω' -Azotoluol die Verbindung IV.

Das Addukt III liefert in Übereinstimmung mit seiner Struktur bereits beim Stehenlassen an feuchter Luft sehr leicht und irreversibel die Säure V, durch Behandeln mit Methanol den Ester VI.



Bringt man jedoch Azodibenzoyl und Diphenylketen im Verhältnis 1 : 2 zusammen, so bildet sich ein Addukt der wahrscheinlichen Formel VII. Das gleiche Molzahlverhältnis hat auch das Reaktionsprodukt VIII, welches man erhält, wenn man Azibenzil mit Azodicarbonester zusammen belichtet. Die

*) P. Yates und E. Robb haben unter Zuhilfenahme von IR-Messungen und auf chemischem Wege für die durch Thermolyse aus 1.2- bzw. 2.1-Naphthalindiazo-oxyd erhaltene Verbindung die nebenstehende Struktur beweisen können (Chem. and Ind., August 1956).



⁴) L. Horner u. K. Sturm, Liebigs Ann. Chem. 597, 1 [1955].

⁵) L. Horner u. E. Spietschka, Chem. Ber. 85, 225 [1952].

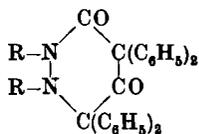
⁶) H. Staudinger, Die Ketene, S. 591; Verlag F. Enke, Stuttgart 1912.

⁷) A. H. Cook u. D. G. Jones, J. chem. Soc. [London] 1941, 184.

⁸) G. O. Schenck u. N. Engelhard, Angew. Chem. 68, 71 [1956].

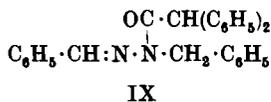
⁹) Azodibenzoyl selbst ist lichtempfindlich; L. Horner u. W. Naumann, Liebigs Ann. Chem. 587, 93 [1954].

gleiche Verbindung ist auch unmittelbar aus Azodicarbonester und Diphenylketen im Verhältnis 1 : 2 zugänglich¹⁰⁾.



VII: R = C₆H₅ · CO

VIII: R = C₂H₅ · O · CO



IX

Die Verbindung VIII zeichnet sich durch besondere Alkaliempfindlichkeit aus und geht mit Alkohol unter Ringsprengung leicht in den zugehörigen Ester über.

Aus ω, ω' -Azotoluol und Diphenylketen bildet sich die Verbindung IX, welche durch primäre Umlagerung des ω, ω' -Azotoluols zum Benzal-benzylhydrazon und anschließende Anlagerung von Diphenylketen zustande kommt. Aus authentischem Benzal-benzylhydrazon und Diphenylacetylchlorid entsteht die gleiche Verbindung.

Bei dem Versuch, aus der Vierringverbindung IV mit Natrium in flüssigem Ammoniak die Benzylgruppen hydrierend abzuspalten, entstand Diphenyl-essigsäure-benzylamid.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und den Farbwerken Hoechst danken wir für die gewährte Unterstützung.

Beschreibung der Versuche

Die Darstellung der Addukte I und II wurde bereits früher³⁾ beschrieben. Die Verbindung I zerfällt bei der Behandlung mit Alkalien in Azobenzol und Diphenylessigsäure:

1 g des Adduktes I wird mit 10 ccm 50-proz. Natronlauge zur Trockene gedampft, eluiert, mit 10 ccm Wasser versetzt und wieder eingedampft. Hierbei scheidet sich ein rotes Öl ab, das nach Abtrennung mit Äther sich als Azobenzol erweist (0.2 g). Aus der alkalischen Lösung scheiden sich beim Ansäuern 0.3 g Diphenylessigsäure ab.

Addukt aus Azodibenzoyl und Diphenylketen (III): Eine Lösung von 2.3 g (0.01 Mol) Azodibenzoyl in 20 ccm Benzol reagiert unter Stickstoff unter Erwärmung mit einer Benzol-Lösung von 0.01 Mol Diphenylketen. Es scheidet sich eine farblose Substanz vom Schmp. 191° ab, die schon nach kurzem Aufbewahren an der Luft 1 Mol. Wasser aufnimmt und in die Carbonsäure V umgewandelt wird. Die Verbindung schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther bei 133°.

C₂₈H₂₈O₄N₂ (450.2) Ber. C 74.67 H 4.89 N 6.22 Gef. C 74.85 H 5.15 N 6.39

Methylester VI: Nach dem Verdampfen des Benzol-Filtrats von III bleibt ein gelbes Öl zurück, welches, in Methanol aufgenommen, nach einiger Zeit Kristalle abscheidet, die bei 142° schmelzen.

C₂₈H₂₄O₄N₂ (464.3) Ber. C 75.00 H 5.17 N 6.04 Gef. C 74.91 H 4.85 N 6.43

Addukt IV aus Azibenzil und ω, ω' -Azotoluol¹¹⁾: 2.1 g (0.01 Mol) ω, ω' -Azotoluol und 2.2 g (0.01 Mol) Azibenzil werden in 170 ccm Benzol belichtet. Nach beendeter Stickstoffentwicklung wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand in heißem Methanol aufgenommen. Es scheiden sich nach kurzer Zeit schwach gelb ge-

¹⁰⁾ Chr. K. Ingold u. St. S. Weaver, J. chem. Soc. [London] 127, 378 [1925].

¹¹⁾ G. Thiele, Liebigs Ann. Chem. 876, 265 [1910].

farbte Kristalle ab, welche nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol-Essigester farblos werden und schließlich bei 154° schmelzen. Ausb. 2 g.

$C_{28}H_{24}ON_2$ (404.3) Ber. C 83.14 H 5.94 N 6.93 Gef. C 82.69 H 5.95 N 7.13

Reduktion von IV mit Natrium in flüss. Ammoniak zu Diphenyllessigsäure-benzylamid: 3 g IV werden in 50 ccm flüss. Ammoniak suspendiert und unter Rühren etwa 1.2 g Natrium in dünnen Scheiben eingetragen. Die zu Anfang braune Färbung wird schließlich schmutzig blau. Nach 2stdg. Rühren wird das überschüss. Natrium durch Eintragen von trockenem Ammoniumchlorid zerstört und das Ammoniak verdampft. Der Rückstand wird mit Wasser behandelt und aus verd. Alkohol umkristallisiert. Lange, farblose Nadeln vom Schmp. 129°. Ausb. 0.5 g.

$C_{21}H_{19}ON$ (301.2) Ber. C 83.72 H 6.18 N 4.65 Gef. C 83.43 H 6.18 N 4.68

Das Reduktionsprodukt ist identisch mit einer Substanz, die bei der Belichtung von Azibenzil und Benzylamin entsteht.

Umsetzung von ω, ω' -Azotoluol mit Diphenylketen zu IX: Eine Lösung von 2.1 g (0.01 Mol) ω, ω' -Azotoluol und 0.01 Mol Diphenylketen in 40 ccm Benzol unter Stickstoff scheidet nach 2tägigem Aufbewahren im Eisschrank farblose Kristalle ab, die nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 173° schmelzen. Ausbeute nach Aufarbeitung der Mutterlauge 4 g.

$C_{28}H_{24}ON_2$ (404.3) Ber. C 83.14 H 5.94 N 6.93 Gef. C 83.29 H 5.82 N 7.02

Aus Benzal-benzylhydrazon und Diphenylketen bzw. Diphenylacetylchlorid entsteht eine Verbindung, die ebenfalls bei 173° schmilzt und sich nach dem Misch-Schmelzpunkt mit IX als identisch erweist.

Addukt VII aus 1 Mol. Azodibenzoyl und 2 Moll. Diphenylketen: Zu einer Lösung von 2.3 g (0.01 Mol) Azodibenzoyl in 20 ccm Benzol gibt man unter Sauerstoffausschluß eine Benzol-Lösung von 0.02 Mol Diphenylketen. Unter starker Wärmetönung erfolgt Umsetzung. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. entfernt man eine geringe Menge Schmierer durch Filtrieren und dampft das Benzol ab. Das zurückbleibende Öl erstarrt beim Anreiben mit Methanol und schmilzt nach dem Umkristallisieren aus dem gleichen Lösungsmittel bei 161°. Ausb. ca. 3 g.

$C_{42}H_{30}O_4N_2$ (626.3) Ber. C 80.51 H 4.74 N 4.47 Gef. C 80.08 H 4.91 N 4.54

3.5 - Diketo - 4.4.6.6 - tetraphenyl - hexahydropyridazin - dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester (VIII): Eine Lösung von 1.7 g (0.01 Mol) Azodicarbonsäure-diäthylester und 4.4 g (0.02 Mol) Azibenzil in Benzol wird wie üblich ausbleicht. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Die nach kurzer Zeit ausfallenden Kristalle schmelzen nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 130°. Ausb. 3 g. Die Substanz ist mit der von Ingold und Weaver dargestellten Verbindung identisch¹⁰⁾.

408. Leopold Horner und Hermann Lang¹⁾: Zur Kenntnis der *o*-Chinone IX²⁾: Darstellung und Eigenschaften einiger Amino-*o*-chinone

(Eingegangen am 29. September 1956)

Bei der Dehydrierung von Brenzcatechin und seinen Derivaten in Anwesenheit von sekundären Aminen entstehen substituierte Amino-*o*-chinone. Die UV-Spektren wurden aufgenommen und diskutiert.

Die Chemie der Amino-*o*-chinone interessiert uns in zweifacher Sicht:

1. aus allgemeinen, biogenetischen Gründen; 2. als Modelle zur Klärung des Zusammenhanges zwischen chemischer Konstitution und Lichtabsorption.

¹⁾ Diplomarbeit, Universität Mainz 1956.

²⁾ VIII. Mittel.: L. Horner u. K. Sturm, Liebigs Ann. Chem. 597, 1 [1955].